

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-078451  
(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.CI.

D06M 13/358  
D06M 13/53  
D06P 5/00  
D06P 5/00  
// D06M101:12

(21)Application number : 08-022857

(22)Date of filing : 08.02.1996

(71)Applicant : TSUYAKIN KOGYO KK

(72)Inventor : MORI MASUKAZU  
SAKURAI OSAMU

(30)Priority

Priority number : 07159083 Priority date : 26.06.1995 Priority country : JP

## (54) TREATMENT OF PROTEIN FIBER PRODUCT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for treating a protein fiber product, capable of brilliantly dyeing the protein fiber product in high fastness by treating the protein fiber product with a neutral or weakly alkaline aqueous solution containing a specific anionic active substance and subsequently dyeing the treated fiber product with a specific cationic dyestuff.

**SOLUTION:** A neutral or weakly alkaline aqueous solution containing an anionic active compound similar to a compound of the formula wherein two or three reactive groups having substitution functions and/or addition functions are linked to an anionic group such as sulfonic group, carboxyl group, a phosphate ester group or a sulfate ester group through an aryl group molecular base material having a molecular structure derived from benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene or diphenyl, such as dichlorotriazine, trichloropyrimidine, chlorodifluoropyrimidine, dichloropyrimidine, dichloropyridazine, dichloropyridazinone, dichloroquinoxaline or dichlorophthalazine is prepared. A protein fiber product is immersed in the aqueous solution, squeezed, treated with steam at 80-100° C and subsequently dyed with a specific cationic dyestuff and/or an anionic dyestuff.

【アノニア  
活性基】-【アリール基  
分子母体】-【2個又は3個  
の置換機能・  
付加機能を  
有する反応基】

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3293735

[Date of registration] 05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-78451

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 13/358			D 0 6 M 13/38	
13/53			D 0 6 P 5/00	D B F
D 0 6 P 5/00	D B F	1 0 3		1 0 3
	1 0 3		D 0 6 M 13/52	

// D 0 6 M 101:12

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全12頁)

(21)出願番号	特願平8-22857	(71)出願人	391058598 鈴金興業株式会社 愛知県尾西市小信中島字南九反11番地の1
(22)出願日	平成8年(1996)2月8日	(72)発明者	森 益一 愛知県尾西市開明字神明郭36番地の1
(31)優先権主張番号	特願平7-159083	(72)発明者	桜井 憲 愛知県尾西市明地字江端271番地の90
(32)優先日	平7(1995)6月26日	(74)代理人	弁理士 須田 正義
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 蛋白繊維品の処理法

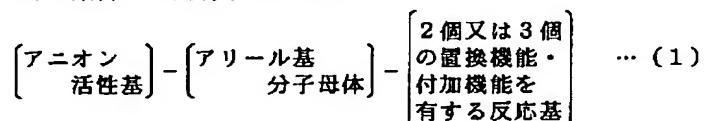
(57)【要約】

【課題】 家庭用電気洗濯機やドライクリーニング用洗濯機で洗濯したときに蛋白繊維品の収縮挙動を抑えてその形態を保持し、蛋白繊維品のハイグラルエキスパンションを安定化する。処理時の作業環境を損なわず、蛋白繊維品の風合いを良好に保ち、蛋白繊維品の使用時における皮膚障害の恐れがない。アニオン活性化により形態安定化処理した蛋白繊維品を均一に所望の色又は多彩な色に染色する。特定のカチオン染料により鮮美色にかつ\*

\* 極めて高堅牢度に染色する。

【解決手段】 式(1)に示される2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維品を80~100°Cの温度で湿熱処理することを特徴とする。湿熱処理した後、カチオン染料で染色する。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維品を80～100℃の温度で湿熱処理することを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

【請求項2】 2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液中に蛋白繊維品を浸漬し脱液した後、80～100℃の温度でスチーミング処理することを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

【請求項3】 2個又は3個の置換機能を有する反応基がジクロロトリアジン基、トリクロロピリミジン基、クロロジフルオロピリミジン基、ジクロロピリミジン基、ジクロロピリダジン基、ジクロロピリダジノン基、ジクロロキノキサリン基又はジクロロフタラジン基である請求項1又は2記載の蛋白繊維品の処理法。

【請求項4】 反応基が1個の置換機能を有するモノクロロトリアジン基と1個の付加機能を有するビニルスルfonyl基である請求項1又は2記載の蛋白繊維品の処理法。

【請求項5】 反応基が2個の置換機能及び付加機能を有するプロムアクリルアマイド基である請求項1又は2記載の蛋白繊維品の処理法。

【請求項6】 アニオン活性基がスルfonyl基、カルボキシル基、リン酸エステル基又は硫酸エステル基である請求項1ないし5いずれか記載の蛋白繊維品の処理法。

【請求項7】 アリール基分子母体がベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン又はジフェニールより誘導された分子構成を有する請求項1ないし6いずれか記載の蛋白繊維品の処理法。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7いずれか記載の蛋白繊維品があらかじめアニオン染料で染色されていることを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

【請求項9】 2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維品を80～100℃の温度で湿熱処理し、前記蛋白繊維品をカチオン染料により染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

【請求項10】 2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維からなる糸を80～100℃の温度で湿熱処理し、前記処理した糸と前記処理を行わない蛋白繊維からなる糸とを用いて交織織布又は交織織布を作り、前記織布を精練した後、カチオン染料又はアニオン染料のいずれか一方又は双方の染料で

前記織布を染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

【請求項11】 2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む糊液を蛋白繊維品に印捺し、前記印捺した蛋白繊維品を80～100℃の温度でスチーミング処理した後、カチオン染料又はアニオン染料のいずれか一方又は双方の染料で染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法。

10 【請求項12】 カチオン染料が絶縁型アントラキノン系染料又は絶縁型ベンゼンアゾ系染料である請求項9ないし11いずれか記載の蛋白繊維品の処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は羊毛繊維製品に代表される蛋白繊維品の湿潤時及び洗濯時の収縮挙動を抑えてその形態を保持する方法及び形態を安定化した蛋白繊維品を染色処理する方法に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】 従来、この種の形態安定化処理法として、①シンサレジンBAPなどの水溶性ウレタンによる樹脂加工、②ジクロロイソシアヌール酸(DCCA)、トリクロロイソシアヌール酸(TCCA)などによる塩素化法、③ネバシュリンク法などの酸化法、④ダイランZ法などの塩素化/酸化法、⑤過硫酸、過酢酸、苛性ソーダなどの酸、アルカリによる化学的処理法、⑥低温プラズマを用いた物理的処理法、及び⑦超低温液体アンモニア処理のような物理的かつ化学的な処理を併用した処理法が知られている。

【0003】

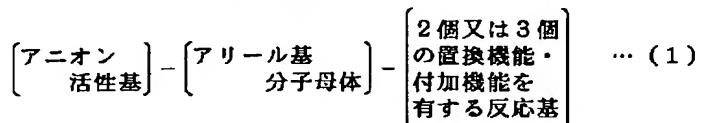
【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記①～⑦の方法は多かれ少なかれこれらの化学薬品そのものの作業環境の安全性が十分でなく、又は仕上がった蛋白繊維品の風合いが粗硬になり易く、或いは加工に起因して蛋白繊維品に付着した付着物による蛋白繊維品の使用時における皮膚障害の恐れがあるなどの不具合があった。また、上記①～⑦の方法で形態安定化処理した蛋白繊維品を染色する場合には、処理ムラなどに起因して均一に染色できない。特に、アニオン活性化により形態安定化処理した蛋白繊維品をカチオン染料で染色する場合に、染色前の処理ムラに起因して不均一な染色が行われるか、或いは所望の色に発色せず、改良が望まれていた。

40 【0004】 本発明の目的は、家庭用電気洗濯機やドライクリーニング用洗濯機で洗濯したときに蛋白繊維品の収縮挙動を抑えてその形態を保持する蛋白繊維品の処理法を提供することにある。本発明の別の目的は、蛋白繊維品のハイグランエキスパンションを安定化する蛋白繊維品の処理法を提供することにある。本発明の別の目的は、処理時の作業環境を損なわず、蛋白繊維品の風合いを良好に保ち、かつ蛋白繊維品の使用時における皮膚障

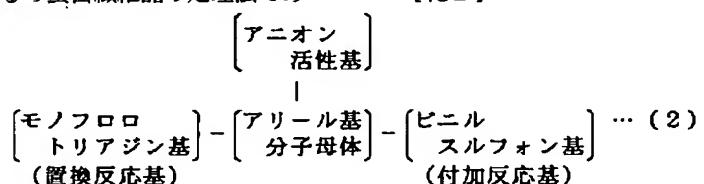
害の恐れのない蛋白繊維品の処理法を提供することにある。本発明の別の目的は、アニオン活性化により形態安定化処理した蛋白繊維品を均一に所望の色又は多彩な色に染色し得る蛋白繊維品の処理法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、アニオン活性化により形態安定化処理した蛋白繊維品をカチオン染料で鮮美色にかつ極めて高堅牢度に染色し得る蛋白繊維品の処理法を提供することにある。

[0005]

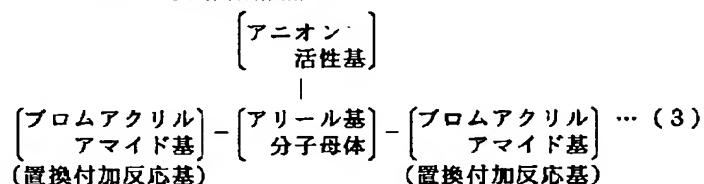
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る発明は、次の式(1)に示すように、2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結\*



【0007】請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、上記式(1)に示した2個又は3個の置換機能を有する反応基がジクロロトリアジン基、トリクロロピリミジン基、クロロジフルオロピリミジン基、ジクロロピリミジン基、ジクロロピリダジン基、ジクロロピリダジノン基、ジクロロキノキサリン基又はジクロロフララジン基であるの蛋白繊維品の処理法である。※



【0009】請求項5に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、上記式(1)に示した反応基が、次の式(3)に示すように、2個の置換機能及び付加機能を有するプロムアクリルアマイド基である蛋白雑蛋白の★



【0011】請求項6に係る発明は、請求項1ないし5  
いずれかに係る発明であって、上記式(1)ないし式  
(3)のいずれかに示したアニオン活性基がスルフォン  
基、カルボキシル基、リン酸エステル基又は硫酸エステ  
ル基である蛋白繊維品の処理法である。このアニオン活  
性基は水に可溶なNaやKなどのアルカリ金属塩である  
ことが好ましい。

【0012】請求項7に係る発明は、請求項1ないし6  
いずれかに係る発明であって、上記式(1)ないし式

\* されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維品を80～100°Cの温度で湿熱処理することを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。請求項2に係る発明は、次の式(1)に示すように、2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液中に蛋白繊維品を浸漬し脱液した後、80～100°Cの温度でスチーミング処理することを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。

[0006]

【化1】

※る。請求項4に係る発明は、請求項1又は2に係る発明  
20 であって、上記式(1)に示した反応基が、次の式  
(2)に示すように、1個の置換機能を有するモノフロ  
ロトリアジン基と1個の付加機能を有するビニルスルフ  
ォン基である蛋白繊維品の処理法である。

[0008]

〔化2〕

★処理法である。

{0010}

〔化3〕

(3) のいずれかに示したアリール基分子母体がベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン又はジフェニールより誘導された分子構成を有する蛋白纖維品の処理法である。

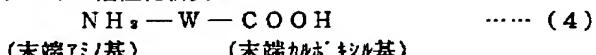
【0013】請求項8に係る発明は、請求項1ないし請求項7いずれかに係る発明の蛋白繊維品があらかじめアニオン染料で染色されていることを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。アニオン染料としてはクロム媒染料、蛋白繊維用反応性染料などの極めて高堅牢度の染料

が挙げられる。このアニオン染料で染色した後、十分に水洗し、請求項1又は請求項2に係る処理がなされる。反応性染料で染色した場合にはアニオン化改質処理をした後に、標準的なアンモニア処理と中和処理が行われる。

【0014】請求項9に係る発明は、上記式(1)ないし式(3)のいずれかに示した2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維品を80～100℃の温度で湿熱処理し、上記蛋白繊維品をカチオン染料により染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。未染色の蛋白繊維品を上記湿熱処理でアニオン化した後に、カチオン染料で染色することにより、従来のアニオン化した蛋白繊維品をアニオン染料で染色した場合と比べて染色性が向上する。

【0015】請求項10に係る発明は、上記式(1)ないし式(3)のいずれかに示した2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質を含む中性又は弱アルカリ性の水溶液により蛋白繊維からなる糸を80～100℃の温度で湿熱処理し、この処理した糸とこの処理を行わない蛋白繊維からなる糸とを用いて交撚織布又は交織織布を作り、この織布を精練した後、カチオン染料又はアニオン染料のいずれか一方又は双方の染料で上記織布を染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。交撚織布は上記処理済みの糸と未処理の糸を撚り合わせ、この撚糸を経糸及び緯糸に用いて製織するものであり、交織織布は上記処理済みの糸を経糸又は緯糸にし、未処理の糸を緯糸又は経糸にして、これらの経糸及び緯糸により製織するものである。上記未染色の織布において、上記アニオン活性化物質で処理した糸と未処理の糸はそれぞれカチオン染料又はアニオン染料に対してその染着性が異なるため、この処理により空調の染色布又は変化に富んだ染色布が得られる。

【0016】請求項11に係る発明は、上記式(1)ないし式(3)のいずれかに示した2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基とアニオン活性基とがアリール基分子母体で連結されたアニオン活性化物質\*40



ただし、式(4)中、Wは羊毛構成体を示す。

【0021】

【表1】

\*を含む糊液を蛋白繊維品に印捺し、この印捺した蛋白繊維品を80～100℃の温度でスチーミング処理した後、カチオン染料又はアニオン染料のいずれか一方又は双方の染料で染色することを特徴とする蛋白繊維品の処理法である。上記未染色の蛋白繊維品において、アニオン活性化物質を含む糊液で印捺した部分と印捺しない部分はそれぞれカチオン染料又はアニオン染料に対してその染着性が異なるため、この処理によりプリント柄を有する蛋白繊維品が得られる。

【0017】請求項10及び請求項11の処理法において、カチオン染料とアニオン染料の双方で染色する場合には、両染料を同一の染色浴に入れて、同浴染法で染色することが好ましい。この染法により上記アニオン活性化物質で処理した部分と未処理の部分が互いに反対色に染まる、いわゆる異色染めを行うことができる。

【0018】請求項12に係る発明は、請求項9ないし11いずれかに係る発明であって、カチオン染料が絶縁型アントラキノン系染料又は絶縁型ベンゼンゾ系染料である蛋白繊維品の処理法である。カチオン染料を絶縁型の特定の染料にすることにより、鮮美色にかつ高堅牢度に蛋白繊維品を染色することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】請求項10に係る発明の蛋白繊維は、羊毛、カシミア毛、アルパカ毛などの獣毛繊維、家蚕、野蚕などの繭から得られる繭繊維、又はこれらの繊維である。請求項1、請求項2、請求項8、請求項9及び請求項11に係る発明の蛋白繊維品は、上記繊維又はこれらの繊維から作られる毛糸、絹糸、或いはこれらの繊維又は糸から作られる織物、編物、不織布である。この蛋白繊維品は、他の天然繊維又は化学繊維との混紡品、交織品、交編品をも含む。この蛋白繊維品はアミノ基、リジン基、アルギニン基、ヒスチジン基、チオール基などの反応基を少なくとも1つ又は2つ以上有することが必要である。蛋白繊維のうち羊毛の主鎖は次の式(4)に示すように構成される。また羊毛の側鎖は概ね次の表1に示される分類による蛋白組成で構成される。この羊毛ペプチドの側鎖の例を次の式(5)に示す。

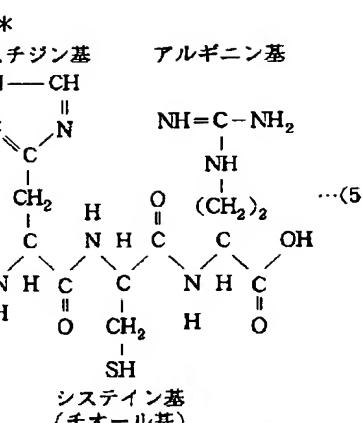
【0020】

【化4】

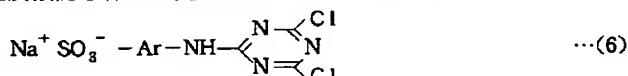
羊毛の側鎖		羊毛中の含有量 ( $\mu\text{mol}/\text{gr}$ )
カチオン性基	アルギニン リジン ヒスチジン	570 228 66
含硫黄性基	システィン(-SH) シスチン(-S-S-) メチオニン システィン酸	24 500 29 15
ヒドロキシル基	セリン スレオニン チオシン	888 528 300

\* [0022]  
【化5】

10



【0023】上述したアニオン活性化物質を表した式(1)の具体例を次の式(6)に示す。この例ではアニオン活性基がスルfonyl基であり、アリール基分子母体がベンゼンであり、2個の置換機能を有する反応基がジ※



【0025】水溶液中で式(6)に示されるジクロロトリアジン反応基を有するアニオン活性化物質は上記蛋白繊維の反応基に対して易官能基を有する化学物質であって、水溶性である。請求項1に係る発明の方法では、浴に被処理物である蛋白繊維品に対して水を浴比1:1~100の割合になるように入れ、この水に上記アニオン活性化物質を蛋白繊維品の重量に対して1~100重量%に添加する。処理液を中性又は弱アルカリ性に調整した後、蛋白繊維品を浴に入れ、処理液を室温から80~100°Cまで昇温して5~40分間維持して蛋白繊維品を処理し、その後水洗により室温まで降温する。本明細書では弱アルカリ性はpHが7~9の範囲をいう。

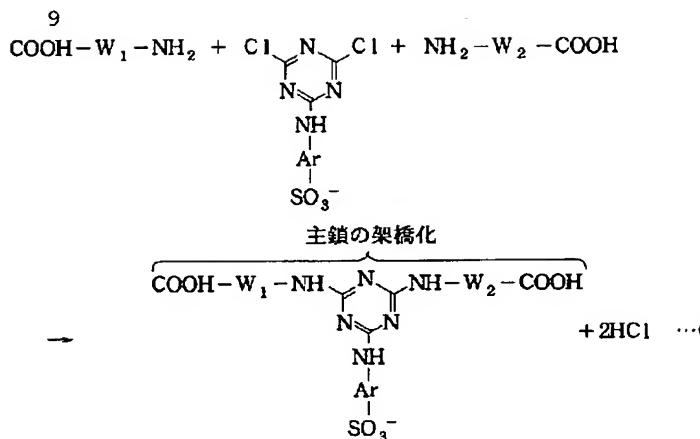
【0026】請求項2に係る発明の方法では、上記アニオン活性化物質の1~100重量%の水溶液を用意し、水溶液を中性又は弱アルカリ性に調整した後、この水溶液に蛋白繊維品を浸漬し、パッドマングルのような脱液機で含水率50~100%に脱液した後、上記アニオン

活性化物質を含浸した蛋白繊維品を80~100°Cの温度でスチーミング処理する。上記処理液を中性又は弱アルカリ性に調整するのは、処理液を酸性で処理すると蛋白繊維のアミノ基のカチオン活性化が進み、上記アニオン活性化物質のスルfonyl基とイオン結合が進むと同時に反応基であるジクロロトリアジン基が未官能状態となり、本来の蛋白繊維のアミノ基との架橋形成が阻害され、反応が不能となるためである。

40

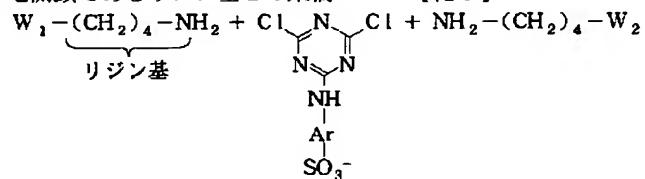
【0027】請求項1及び請求項2に係る発明の方法で、蛋白繊維品を上記アニオン活性化物質とともに中性又は弱アルカリ性で湿熱処理すると、蛋白繊維の主鎖における末端のアミノ基が上記アニオン活性化物質と反応することにより主鎖同士が架橋結合する。次の式(7)に代表的な蛋白繊維である羊毛の主鎖間における架橋反応を示す。

【0028】  
【化7】



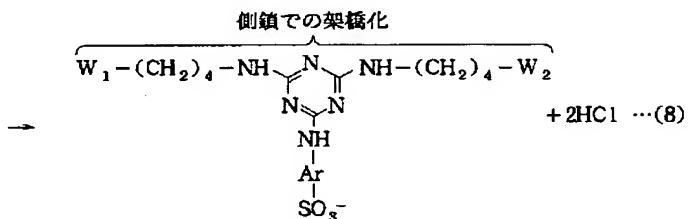
【0029】また蛋白繊維の側鎖におけるリジン基、アルギニン基、ヒスチジン基などの含窒素活性基が上記アニオン活性化物質と反応することにより側鎖同士が架橋結合する。式(8)に羊毛側鎖であるリジン基との架橋\*

\* 反応を示す。なお、セリンなどの-OHでも同様の反応が進行し、架橋化される。



【0030】

【化8】

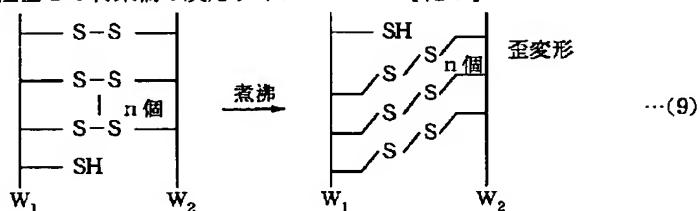


【0031】更に蛋白繊維の側鎖における含硫黄活性基であるシスティン基(チオール基: -SH)は、次の式(9)に示すように蛋白繊維を煮沸し続けていくと、シスチン結合(-S-S-)と反応し、シスチン結合を切断して、裂断した硫黄活性基との再架橋の反応サイクル※

※を連鎖的に誘起する。このいわゆるSH/SS反応のために、蛋白繊維のポリペプタイド配向が歪み変形し易くなる。

【0032】

【化9】

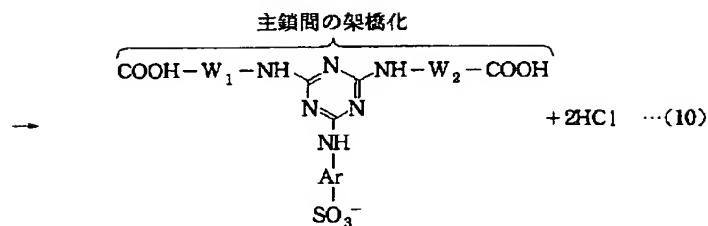
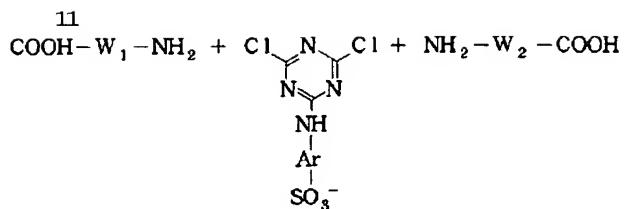


【0033】このSH/SS反応の進行を阻止するためには、システィン基(-SH)を封鎖するか又は架橋させる必要がある。本発明の上記アニオン活性化物質によるSH/SS反応の進行を阻止する状況、即ちこのアニオン活性化物質による羊毛側鎖を封鎖する反応を次の式

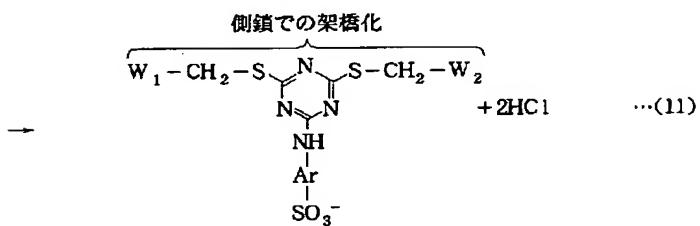
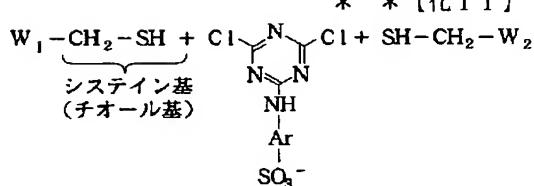
(10)に、また羊毛側鎖の架橋反応を次の式(11)に示す。

【0034】

【化10】



【0035】



【0036】上述した式(7)～式(11)から明らかなように、上記アニオン活性化物質を湿熱処理することによって、このアニオン活性化物質のジクロロトリアジン基中の両塩素位置において、かなりの有効確率に基づいた求核置換反応が迅速かつ容易に誘起される。これらの架橋結合は共有結合であるため、堅固であり、しかも蛋白繊維すなわち羊毛ポリペプタイド間の主鎖及び側鎖において緻密な網目構造の架橋がかなりの割合で行われる。一方、ジクロロトリアジン基中の一方の塩素が羊毛のシステイン基(-SH)と反応し、SH/SS置換反応の進行を阻止する。なお、上記式(7)～式(11)においてW<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>は羊毛主鎖を示す。またこれらの式では、2個又は3個の置換機能及び又は付加機能を有する反応基としてジクロロトリアジン基を、アニオン活性基としてスルфон基をそれぞれ示したが、請求項3に記載した他の反応基及び請求項6に記載した他のアニオン活性基においても同様の反応が行われる。

【0037】上記架橋結合により蛋白繊維品の防しづけ性、伸縮性、防縮性等の形態安定化が向上する。また上記SH/SS置換反応の進行阻止(-SHの封鎖)によりバーマメントセット効果を防止したり、ハイグランエキスパンション挙動を防止したりする蛋白繊維品の機能的な物性を向上する。一方、処理された蛋白繊維品はア

ニオン活性化されるため、蛋白繊維品に通常用いられる標準的なアニオン染料で蛋白繊維品を染色した場合には染色性が低下する。このため未染色の蛋白繊維品を請求項1～請求項7に係る発明で処理した後、染色する場合には、通常アニオン化改質された蛋白繊維品に対して染着性の優れたカチオン染料で染色する。しかし、塗調又は異色染めの蛋白繊維品を得るために、アニオン染料とカチオン染料とを同一染色浴に入れて染色することもできる。

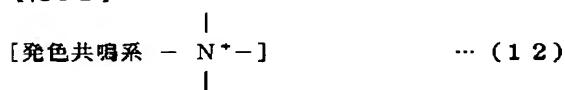
【0038】カチオン染料は、通常第4級アンモニウム基である塩基性を示すオニウム基を有する水溶性染料である。発色共鳴系の染料母体とこのオニウム基の構造上の位置関係により、カチオン染料は次の式(12)に示す共役型と式(13)に示す絶縁型に分類される。請求項に係る発明におけるカチオン染料は、共役型でも絶縁型でもよいが、極めて高堅牢度が得られる理由で絶縁型アントラキノン系染料又は絶縁型ベンゼンアゾ系染料であることが好ましい。共役型のカチオン染料は、発色共鳴系の中にN<sup>+</sup>を含有する。この染料は色相が鮮明であって、分子吸光度が高いが、耐光堅牢度や耐熱性が不十分なことがある。一方、絶縁型のカチオン染料は、発色共鳴系が絶縁基を介してN<sup>+</sup>に接続される。この染料は色相が鮮明でなく、分子吸光度が分散染料と同程度であ

13

って上記共役型のものより低いが、耐光堅牢度や耐熱性は良好である。

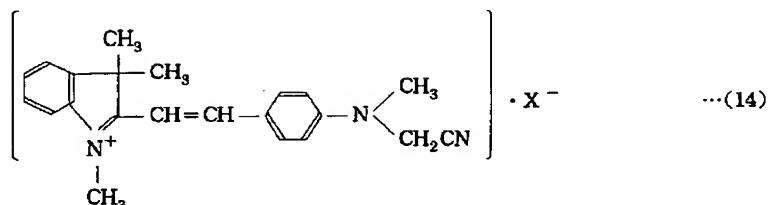
【0039】

【化12】

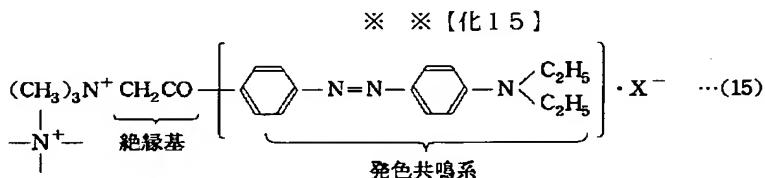


【0040】

【化13】



【0043】



【0044】またカチオン染料を染料母体中の主たる発色団より分類し、これまでの各種文献、染料メーカなどからの情報を総合し、かつ被染色素材を考慮しないで、これらの耐光堅牢度を高い順に評価すると、次の表2に★

★示すようになる。

【0045】

【表2】

カチオン染料母体中の発色団			耐光堅牢度順位
共役型	メチル系	ポリメチル モノアザトリメチル ジアザトリメチル トリアザトリメチル	第4位
	アゾ系	トリアゾール チアゾール ベンゾチアゾール	第2位
	オキサジン系		第4位
	トリフェニルメタン系		第6位
	アントラキノン系		第1位
	アゾ系 (ベンゼンアゾ)		第2位

【0046】カチオン染料を被染色素材との関係で耐光堅牢度を評価すると、一般的にカチオン染料の染着座席としてのアニオン活性基を含有している繊維素材がイオノン結合により最も染まり易い。しかしながら、被染色素材はその主たる構成基の特性により染着色素の耐光堅牢度が著しく変化していくものと考えられる。カチオン染料に染色可能な代表的な素材としては、アクリル系素

材、カチオン可染型のポリエステル、ポリアミド、更にはスルファミン酸等の改質剤による蛋白系素材が挙げられる。

【0047】いまここで被染色素材である繊維素材が光酸化 (UVエネルギー) を受けたならば、繊維分子鎖中にヒドロペルオキシド基が誘起生成され、この基より発生し易いフリーラジカル活性酸素が強力に被染色素材に染

15

着した染料を酸化分解させ、染色物の耐光堅牢度の低下を引き起こすものとされている。この場合、繊維素材の主たる構成基と光酸化で生じたヒドロペルオキシド基との間の複雑な相関作用の中で、不安定な活性酸素を分子状態の安定化したO<sub>2</sub>へ変換させる度合いが大きいもの程、耐光性に優れている染料であると言われている。このため、同一のカチオン染料で染色しても被染色素材に\*



【0049】上述のように三重結合を有するニトリル基（-CN）が光エネルギー（UV）を吸収し易く、活性酸素をO<sub>2</sub>へ変換し易いものと考えられ、分子状酸素（O<sub>2</sub>）に変換することで自動酸化による連鎖反応が抑制でき、染料の光褪色が起り難くなるものと考えられる。このような観点から被染色素材を考慮したカチオン※

カチオン染料 母体中の発色団		被染色素材			
		アクリル系素材	カチオン可染ボリ エスチル	カチオン可染ボリ アミド(ナイロン)	カチオン可染羊毛
共 役 型	メタ系 アゾ系 トリフェニルメタソ系	5級以上	5~3級	1~2級	1~2級
絶 縁 型	アントラキノン系 ベンゼンアゾ系	5級以上	5~3級	5級以上	5級以上

〔0051〕以上のことから、蛋白繊維に含有されるペプタイド鎖（-NHCO-）も一重結合にてUVエネルギーを吸収し難く、フリーラジカル活性酸素により酸化分解され易い素材でもあるので、最終的には染料選定が極めて重要な因子になってくるけれども、表3よりアニオニ化改質処理した蛋白繊維には、絶縁型アントラキノン系染料又は絶縁型ベンゼンアゾ系染料が高耐光堅牢度が得られるため、好ましい。具体的な染料を例示すれば、Yellow系はC.I.Basic Yellow 13, 15, 21, 32, 63が、Orange系はC.I.Basic Orange 27, 28が、Red系はC.I.Basic Red 18, 23が、Blue系はC.I.Basic Blue 22, 45, 47が挙げられる。また上述した考え方とは異なるけれども、経験則より鮮美色用のC.I.Basic Yellow 40及びC.I.Basic Violet 11が高耐光堅牢度の染料として挙げらわる。

[0052]

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。以下に述べる実施例はあくまでも一例であって本発明の技術的範囲を限定するものではない。

＜実施例1＞経（タテ）、緯（ヨコ）それぞれ2／10

\* より、耐光堅牢度がかなり変化してくる。ここで上述したように安定化した分子状態としてのO<sub>2</sub>への変換度の大きい構成基順位（高耐光性順位）を次の式（16）に示す。

[0048]

〔化16〕

アミル

## ポリアミド繊維系又は羊毛 (一重結合体)

※ 染料の発色団の耐光堅牢度をこれまでの各種文献、染料メーカーなどからの情報を総合して評価すると、次の表3に示すようになる。

[0050]

【表3】

1番手の梳毛糸で2/2綾織りに製織された目付180g/m<sup>2</sup>の高品質羊毛生地織物を被処理物とした。この被処理物を浴に入れ、浴比が1:20になるように水を入れた。この浴に更に前述した水溶液中で式(6)に示すアニオニン活性化物質を被処理物に対して50重量%入れた。pH調整剤として重炭酸ソーダを3g/1入れてpHを7.5に調整した後、処理液を5°C/分の昇温速度で100°Cまで15分で昇温した。100°Cで20分間維持した後、水洗した。浴から脱液した後、乾燥して仕上げた。

40

【0053】<比較例1>実施例1と同一の被処理物を同一の浴に入れ、同一の浴比で水を加え、上記式(6)に示すアニオン活性化物質で処理することなく、実施例1と同様に昇温し、そのまま100℃で20分間維持した後、水洗した。浴から脱液した後、乾燥して仕上げた。

【0054】<比較試験その1>実施例1の被処理物と比較例1の被処理物を、フェルト収縮率、ハイグラルエキスパンション収縮率及び防しわ率の各項目について試験した。その結果を表4に示す。フェルト収縮率はJ I

S L 0217法に準じて、連続20回洗濯した。ハイグラルエキスパンション収縮率は同じく国際羊毛事務局が定めるハイグラルエキスパンション試験の旧法に準じて試験した。ハイグラルエキスパンション試験では、約25cm×25cmの試験布に、経、緯20cmの間隔にマークを付けた後、マークを付けた試験布を折畳まずに0.1%の非イオン界面活性剤を含有する70°Cの水溶液に30分間浸漬し十分に水溶液を含浸させる。次いで試験布を取出して乾いた布に挟みかつ押さえて水を除去した後、マーク間の長さ（以下、Lwという）を測定する。次に試験布を80°Cで4時間以上乾燥した後、再びマーク間の長さ（以下、Ldという）を測定する。ハイグラルエキスパンション（以下、HG（%）という）の値は次の式で表される。

$$HG(\%) = \{ (Lw - Ld) / Ld \} \times 100$$

また防しわ率はJIS L 1060 A-1法のモンサント法により次式で表される。ただし、αは開角度である。

$$[0055] \text{防しわ率}(\%) = (\alpha / 180) \times 100$$

$$[0056]$$

【表4】

		実施例1	比較例1
フェルト収縮率 (%)	経 緯 面積	3.0 3.5 6.5	25.0 23.8 48.8
ハイグラル エキスパンション 収縮率(%)	経 緯 面積	2.0 1.8 3.8	8.3 7.5 15.8
防しわ率 (%)	経 緯	90.5 92.5	82.0 80.3

【0057】表4から明らかなように、実施例1の被処理物は比較例1の被処理物と比較して寸法安定性と形態安定性において極めて優れていた。また実施例1の被処理物は無処理の比較例1の被処理物と同様の柔らかな風合いを有していた。

【0058】<実施例2>経（タテ）、緯（ヨコ）それぞれ1/30番手のカシミヤ50%メリノウール50%からなる糸で製織された目付60g/m<sup>2</sup>の先染天竺を被処理物とした。前述した水溶液中で式（6）に示すアニオニ活性化物質の12.5重量%水溶液を用意し、この水溶液にpH調整剤として酢酸ソーダを2.0g/1を入れてpHを7に調整した。この水溶液に被処理物を浸漬し、バッドマングルで絞り率65%で脱液して乾燥した。この被処理物を100°Cで30分スチーミング処理した後、軽く水洗して乾燥し、連続蒸絞して仕上げた。

【0059】<比較例2>実施例2と同一の被処理物を上記（6）に示すアニオニ活性化物質で処理することなく、実施例2と同様に連続蒸絞して仕上げた。

【0060】<比較試験その2>実施例2の被処理物と比較例2の被処理物を実施例1と同じJIS L 0217法に準じて連続20回洗濯する方法によりフェルト収縮率について試験した。その結果を表5に示す。

【0061】

【表5】

		実施例2	比較例2
フェルト収縮率 (%)	経 緯 面積	6.5 3.3 9.8	43.6 38.3 81.9

【0062】表5から明らかなように、実施例2の被処理物は比較例2の被処理物と比較して寸法安定性と形態安定性において極めて優れていた。また実施例2の被処理物は無処理の比較例2の被処理物と同様の型崩れしない、皮膚障害のない、柔らかい風合いを有していた。

【0063】<実施例3>2/3番手の羊毛100%の手編みセータを被処理物とした。前述した水溶液中で式（6）に示すアニオニ活性化物質が被処理物に対して30重量%含む水溶液を用意し、pH調整剤として重炭酸ソーダを3.0g/1入れてpHを7.3に調整した。この水溶液に被処理物を浸漬し80°Cに昇温し、そこで10分間処理し、軽く水洗して乾燥した。

【0064】<比較例3>上記式（6）に示すアニオニ活性化物質で処理しない、実施例3と同一の被処理物を比較例3とした。

【0065】<比較試験その3>実施例3の被処理物と比較例3の被処理物を実施例1と同じJIS L 0217法に準じて連続20回洗濯する方法によりフェルト収縮率について試験した。その結果を表6に示す。

【0066】

【表6】

		実施例3	比較例3
フェルト収縮率 (%)	経 緯 面積	5.8 3.5 9.3	38.8 25.0 63.8

【0067】表6から明らかなように、実施例3の被処理物は比較例3の被処理物と比較して寸法安定性と形態安定性において極めて優れていた。

【0068】<実施例4>羊毛100%の1/60番手の梳毛糸をチーズ状に巻取り、このチーズ状の梳毛糸を下記のジクロロトリアジン基を反応基として含むアニオニ活性化物質を用いてアニオニ化改質処理した後、乾燥した。この処理は高圧チーズ染色機に被処理物のチーズを入れ、2,4-ジクロロトリアジン-m-アミノスルフォン酸ソーダを被処理物に対して20重量%及び非イオニ活性剤を0.1重量%の割合で含む100°Cの

水溶液をチーズの内側から外側へ、また外側から内側へ繰返し30分間貫流することにより行った。この処理した梳毛糸と未処理の上記と同一の梳毛糸とを燃数680回/mで燃り合せ、この2/60番手の糸を経糸及び緯糸に用いて28本/cmの密度で平織に製織した。次いでこの織物の表面を2回毛焼きした後、95°Cで20分間煮減した。次に非イオン界面活性剤及び中性洗剤を被\*

・カチオン染料

Astrazon Blue	5GL	200% (C.I Basic Blue 45)	0.5% owf
Astrazon Yellow	7GLL	200% (C.I Basic Yellow 21)	0.5% owf

・アニオン染料

Polar Red	R1s	200% (C.I Acid Red 260)	0.5% owf
-----------	-----	-------------------------	----------

・助剤

Acetic Acid (80%)		2.0% owf
Glauber's Salt		10.0% owf
Texaton OA (非イオン性沈殿防止剤)		2.0% owf
Cibafast W (U.V吸收剤)		2.0% owf

染色は上記織物とともに上記染料及び助剤を染色機に入れ、40°Cから1°C/分の割合で昇温し、100°Cで30分間維持した。染色後カチオンフィックス3Aを4.0% owfの割合で添加し、40°Cで10分間処理した。その結果、織物を構成する経糸及び緯糸において、上記アニオン化改質処理を行った部分はグリーン色に、未処理の部分は鮮やかな赤色に染まり、全調の織物が布染めで得られた。

【0070】この染色布のJIS規格による堅牢度試験の結果は、耐光堅牢度及び湿潤堅牢度とも5級であった。この処理法の特長は、単糸又は双糸の形態でアニオニ化改質処理をしておき、糸又は織物の形態で備蓄しておけば、顧客より色柄の指定があった時点で迅速に指定の色柄を有する織物を製造でき、従来のトップ染め、チーズ染めに比べて製造期間を1~2.5ヶ月短縮でき※

・カチオン染料

Kayacryl Rhodamine BL-ED (C.I Basic Violet 11)	0.5% owf
--	----------

・アニオン染料

Polar Blue RAWL 150% (C.I Acid Blue 80)	2.0% owf
---	----------

・助剤

Acetic Acid (80%)	2.0% owf
Glauber's Salt	10.0% owf
Texaton OA (非イオン性沈殿防止剤)	2.0% owf
Cibafast W (U.V吸收剤)	2.0% owf

染色は実施例4と同一条件で行い、染色後カチオンフィックス3Aを4.0% owfの割合で添加し、40°Cで10分間処理した。その結果、上記アニオニ化改質処理を行った印捺部分は鮮やかなピンク色に、未処理の地の部分は紺色に染まったプリント柄の織物が得られた。

【0073】このプリント染色布の印捺部分及び地の部分のJIS規格による堅牢度試験の結果は、耐光堅牢度及び湿潤堅牢度とも5級であった。この処理法の特長は、上記のようにしてあらかじめ様々な柄の防染部分を

\*処理物に対してそれぞれ0.5重量%の割合で用いて40°Cで80分間洗減した。洗減後、再び95°Cで20分間煮減し、乾燥して目付200g/m<sup>2</sup>の織物を得た。

【0069】この精練上がりの織物を下記のカチオン染料及びアニオニ染料により同一の染色浴で染色した。o wfは被処理物に対する重量割合を示す。

※る。

【0071】<実施例5>経(タテ)、緯(ヨコ)それぞれ2/60番手の梳毛糸で平織に製織された後、精練された目付200g/m<sup>2</sup>の羊毛生地織物を被処理物とした。この被処理物に対して、2, 4, 5-トリクロロピリミジニル-6-アミノナフチルスルфон酸ソーダを200重量%、尿素を200重量%、Irgapad o1 PN(浸透剤)を10重量%、Meypro Gum NP-8(15%)を500重量%の割合で混合し調製された糊液をロータリスクリーンプリント機により上記被処理物に所定の花柄模様で印捺した。印捺後、乾燥し、100°Cで30分間スチーミング処理した。スチーミング処理後、湯洗いし乾燥した。

【0072】この織物を次のカチオン染料及びアニオニ染料により同一の染色浴で染色した。

作って備蓄しておけば、顧客の要望に合せて直ちに布染め柄、地の部分の組合せを任意に変えて、新感覚のプリント織物を製造することができる。この種の織物は従来抜染可能な地染染料と耐抜染性の強い差し色染料を組合せて製造してきたために、色の制約と堅牢度の点で問題があったが、この処理法によればこれらの問題はすべて解決でき、しかも短期間に製造することができる。

【0074】<実施例6>経(タテ)、緯(ヨコ)それぞれ2/72番手の梳毛糸で2/2綾組織に製織された

後、精練された目付250g/m<sup>2</sup>の羊毛生地織物を被処理物とした。この被処理物に対して2,4-ジクロロ、5-ビリミジニル-m-アミノフェニルスルfonyl酸ソーダを200重量%、尿素を200重量%、Irgapadol PN(浸透剤)を10重量%の割合で混合し調製された水溶液に上記被処理物を浸漬し、パッドマ\*

## ・カチオン染料

Kayacryl Rhodamine BL-ED (C.I Basic Violet 11) 0.3% o/wf

Kayacryl Brill Flavin 10G-ED (C.I Basic Yellow 40) 0.7% o/wf

## ・助剤

Acetic Acid (80%)

2.0% o/wf

Glauber's Salt

10.0% o/wf

Texaton OA(非イオン性沈殿防止剤)

2.0% o/wf

Cibafast W(U.V吸収剤)

2.05% o/wf

染色は実施例4と同一条件で行い、染色後カチオンフィックス3Aを4.0% o/wfの割合で添加し、40℃で10分間処理した。その結果、上記アニオン化改質処理を行った織物全体が鮮美な蛍光性スカーレットに染まった。従来のこの種の鮮美色の染色布のJIS規格による耐光堅牢度が1~2級であったのに対して、この処理法により得られた染色布の耐光堅牢度及び湿潤堅牢度はとも5級であった。

## 【0076】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、水溶液中で上述したアニオン活性化物質が蛋白繊維の主鎖及び側鎖と共有結合による架橋結合するため、このアニオン活性化物質が繊維構造においてタテヨコの両方向に緻密に交鎖配位する。この結果、本発明で処理した蛋白

\*ングルにより含水率100%に脱液した。この被処理物を乾燥した後、100℃で30分間スチーミング処理した。スチーミング処理後、湯洗いし乾燥した。

【0075】この織物を次のカチオン染料により染色した。

Kayacryl Rhodamine BL-ED (C.I Basic Violet 11) 0.3% o/wf

Kayacryl Brill Flavin 10G-ED (C.I Basic Yellow 40) 0.7% o/wf

織維品を家庭用電気洗濯機やドライクリーニング用洗濯機で洗濯したときに蛋白繊維品の収縮挙動を抑えてその形態を保持することができ、かつそのハイグランエキスパンションを安定化することができる。

【0077】特に従来の処理法の塩素化剤、酸化剤などの薬品を用いないため、本発明の処理法は処理時の作業環境を損なわず、蛋白繊維品の風合いを良好に保ち、かつ蛋白繊維品の使用時における皮膚障害の恐れのない利点を有する。またアニオン活性化により形態安定化処理した蛋白繊維品をカチオン染料を用いて均一に所望の色又は多彩な色に染色する優れた効果を奏する。このカチオン染料として絶縁型アントラキノン系染料又は絶縁型ベンゼンアゾ系染料を用いれば、蛋白繊維品を鮮美色にかつ極めて高堅牢度に染色することができる。